

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 01282113 A

(43) Date of publication of application: 14.11.89

(51) Int. Cl.

C01B 31/20

F23K 5/00

H01M 8/06

(21) Application number: 63110695

(71) Applicant: FUJI ELECTRIC CO LTD

(22) Date of filing: 07.05.88

(72) Inventor: SHINKAI HIROSHI

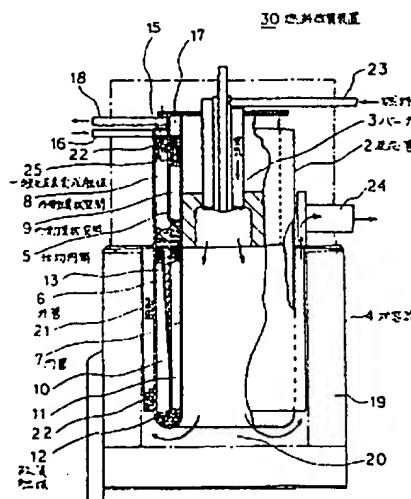
## (54) FUEL REFORMING APPARATUS

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To reduce a content of CO in a reaction gas produced for the fuel of a fuel cell by filling a CO conversion catalyst in a part of reaction tubes in an apparatus wherein feed gas is passed through a reforming catalyst bed in a reaction tube heated by a fuel gas and having a double tube structure.

**CONSTITUTION:** In a reaction tube 2, an internal and an external annular spaces 9, 8 separated by a vertical separating cylinder 5 and communicated at their foot ends are formed by an external tube 6 and an internal tube 7 disposed concentrically to both sides of the cylinder 5 and communicated with each other apart from the cylinder 5 at the foot ends of the cylinder 5. A reforming catalyst 12 is filled in a lower half section of the spaces 9, 8, heat conducting grains 22 are filled in the upper half section of the space 8, and a CO conversion catalyst 25 is filled in the upper half section of the space 9. The catalyst bed 12 is heated by the fuel gas fed from a burner 3, and reaction gas is obtd. by feeding feed gas for reforming through an inlet 16 and flowing the gas through each space 8, 9 downward and upward respectively.  $H_2$  and  $CO_2$  are formed from CO and steam in the reaction gas by the effect of the catalyst 25. Thus, the concn. of CO functioning as catalytic poison of the electrode of a fuel cell is reduced, and a load for a CO converter in a succeeding stage is also reduced.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&amp;Japio



BEST AVAILABLE COPY

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-282113

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>C 01 B 31/20  
F 23 K 5/00  
H 01 M 8/06

識別記号

3 0 3

庁内整理番号

Z-8218-4G

6858-3K

R-7623-5H 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑬ 公開 平成1年(1989)11月14日

⑭ 発明の名称 燃料改質装置

⑰ 特 願 昭63-110695

⑱ 出 願 昭63(1988)5月7日

⑲ 発 明 者 新 海

洋

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑳ 出 願 人 富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 山 口 巖

## 明 細 書

1. 発明の名称 燃料改質装置

2. 特許請求の範囲

1) 直立した仕切円筒とこれを挟んでその内外に同心的に配置され下端部で前記仕切円筒の下端から離れて互に連結された外管および内管により仕切円筒で仕切られ下端部で通じる内外2重の環状空間が形成され、この内側と外側との環状空間の下半部には改質触媒が充填され外側の環状空間の上端には改質原料ガス入口が、一方内側の環状空間の上端には反応ガス出口が形成され、内側と外側との環状空間の上半部で改質原料ガスと反応ガスとの間で熱交換する反応管と、この反応管の内側にその触媒充填部を加熱するように配置されたバーナと、このバーナを上部に備え前記反応管の触媒充填部を外側から囲み、バーナからの燃焼ガスを前記内側の環状空間内の触媒充填部から外側の環状空間内の触媒充填部に沿わせて導く燃焼ガス通路を備える炉容器とからなる燃料改質装置において、前記内側の環状空間の上半部に一酸化炭

素變成触媒を充填したことを特徴とする燃料改質装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、燃料電池の燃料として用いられる水素に富むガスを、改質原料ガスを触媒の作用の下に改質して生成する燃料改質装置に関する。

(従来の技術)

従来、炭化水素を吸熱反応により改質して水素に富むガスを反応生成するための装置としてしばしば二重管構造のものが採用されている。この二重構造の利点はこの中に充填される改質触媒層が二重になっているので反応管の全長を短かくすることができること、燃焼ガスの流れ方向と反応ガスの流れ方向とを逆にできるとともに触媒層に入る原料ガスと触媒層から出る反応ガスとの間の熱交換により熱効率がよくなること、バーナを内管の中に設置できるためコンパクトな構造にすることができることなどである。(米国特許3,144,312参照)

このような二重管構造では改質原料ガスが通過する触媒層の始点と終点とは隣り合わせてその温度は異なる。例えばメタンガスの吸熱反応による水蒸気改質の場合触媒層の始点の温度は400～550℃であり、終点の温度は650～800℃であるため、仕切円筒を通して熱交換が行なわれるため触媒層の終点の温度が低下し、反応が不十分なままに反応ガスが触媒層から出てしまうという問題点がある。この問題点を解決するため、本出願人は先に燃料改質装置に用いられる吸熱反応装置を提案している。この提案においても触媒層に入る改質原料ガスと触媒層から出る反応ガスとの間で熱交換を行ない、熱の有効利用をはかるとともに触媒層から出る反応ガスの温度を低下させている。

第2図は本出願人が提案した上記の吸熱反応装置の断面図であり、この図によりその概略を説明する。図において吸熱反応装置1は反応管2と、反応管2の内側に配されるバーナ3と、このバーナ3を上部に備え、反応管2内に改質触媒が充填されてなる触媒充填部を外部から囲む炉容器4と

ニホールド17を介して反応ガスの出口18が形成されている。

バーナ3は反応管2の内側に設けられ、さらにバーナ3からの燃焼ガスが反応管2内の触媒充填部を加熱するように外触媒層10と内触媒層11とからなる触媒層の始点、終点のレベルに配置されている。

炉容器4はバーナ3を上部に備え、反応管2の外触媒層10と内触媒層11とからなる触媒層を外部から囲むように設けられ、その内側面と底面とには耐火断熱材19が配設されている。そして炉容器4内にはバーナ3からの燃焼ガスが反応管2の内側に沿って流れた後、反応管2の下端で折返して反応管2の外側に沿って流れる燃焼ガス通路20が形成されている。なお、反応管2の外側部の燃焼ガス通路20は外触媒層10部の外管部を囲み、炉容器4の側面の耐火断熱材19に接してなる筒21の中に燃焼ガスの対流伝熱を促進する伝熱粒子22が充填されて構成されている。

このような構造の吸熱反応装置において、バー

ナから構成されている。反応管2において、5は直立した仕切円筒であり、この仕切円筒5を挟んでその両側に円筒状の外管6と内管7とが配置されている。外管6と内管7との下端部は仕切円筒5の下端から離れて半トラス状の底板で連結され、外管6と仕切円筒5および仕切円筒5と内管7とによりそれぞれ下端部で接続する外側環状空間8と内側環状空間9とが形成されている。外側、内側環状空間8、9においてその下半部には改質触媒12が充填されて外触媒層10と内触媒層11とが下端部の半トラス部で接続されて形成されている。そして内触媒層10と外触媒層11とを仕切る仕切円筒5の下半部は本出願人が提案した断熱層13を有している。一方外側、内側環状空間8、9の上半部には対流伝熱を促進するアルミナ等からなる伝熱粒子22が充填されて熱交換部が形成されている。

外側環状空間8の上端部には改質原料ガスマニホールド15を介して改質原料ガスの入口16が、また内側環状空間9の上端部には反応ガス出口マ

ニホールド17を介して反応ガスの出口18が形成されている。バーナ3に燃料入口23から燃料を送入し、図示しない空気入口から燃焼空気を送入して燃料を燃焼させると、バーナ3からの燃焼ガスは燃焼ガス通路20である反応管2の内側を下方に流れ、反応管2の下端で折返して伝熱粒子22が充填された反応管2の外側の燃焼ガス通路を上方に流れ、燃焼ガス出口24から外部に排出される。

一方、改質原料ガスは改質原料ガス入口16から流入し、外側環状空間8の上半部を下方に流れ、さらに下半部の外触媒層10を下方に流れて下端部で折返して内側環状空間9の下半部の内触媒層11を上方に流れ、さらに上半部を流れて反応ガス出口18から外部に流れる。

上記のようにバーナ3からの燃焼ガスにより外触媒層10と内触媒層11とからなる触媒層は加熱され、この触媒層を燃焼ガスの流れ方向と逆方向に流れる改質原料ガスとしてのメタンガスは改質触媒の作用の下に吸熱反応により水蒸気改質して水素と一酸化炭素とからなる反応生成ガスになる。この場合、吸熱反応に伴い外触媒層10と内

触媒層 11 とからなる触媒層の隣り合わせる部位では温度差があり、この中で触媒層の隣り合わせる改質原料ガスが入る始点と反応ガスがでる終点が最も大きい温度差になるが仕切円筒 5 の伝熱層 13 のため熱の移動が阻止される。このため触媒層の終点近くの温度は吸熱反応を完成させるのに必要な高温を保持し、十分に水蒸気改質された反応生成ガスが得られる。

なお、触媒層からでる高温の反応生成ガスは、外側、内側環状空間 8、9 の上半部の熱交換部により、改質原料ガス入口 16 から外側環状空間 8 の上半部を流れる改質原料ガスと熱交換してこのガスを昇温し、この昇温したガスが外触媒層 10 に流入するので熱効率が向上するとともに反応生成ガスの温度は低下して反応ガス出口 18 から外部に送出される。

(発明が解決しようとする課題)

上記のように触媒層に入る改質原料ガスと触媒層から出る水蒸気改質された反応生成ガスは触媒層に入る改質原料ガスと熱交換され、反応生成ガ

することである。

(課題を解決するための手段)

上記課題は、<sup>(本発明によれば)</sup> 直立した仕切円筒とこれを挟んでその内外に同心的に設置され下端部で前記仕切円筒の下端から離れて互に連結された外管および内管により仕切円筒で仕切られ下端部を通じる内外 2 重の環状空間が形成され、この内側と外側との環状空間の下半部には改質触媒が充填され外側の環状空間の上端には改質原料ガス入口が、一方内側の環状空間の上端には反応ガス出口が形成され、内側と外側との環状空間の上半部で改質原料ガスと反応ガスとの間で熱交換する反応管と、この反応管の内側にその触媒充填部を加熱するように配置されたバーナと、このバーナを上部に備え前記反応管の触媒充填部を外部から囲み、バーナからの燃焼ガスを前記の内側の環状空間内の触媒充填部から外側の環状空間内の触媒充填部に沿わせて導く燃焼ガス通路を備える炉容器とからなる燃料改質装置において、前記内側の環状空間の上半部に一酸化炭素変成触媒を充填す

スは温度が低下して触媒層から出ていく。しかし、反応生成ガス中には燃料電池の電極触媒層の触媒毒となる一酸化炭素を多量に含み、例えば炭化水素を水蒸気改質した場合 8~14% も含まれている。したがってこのガスをそのまま燃料電池用の燃料ガスとして使用するのは不適切である。このため、従来燃料電池用としては吸熱反応装置の後段に一酸化炭素変成器を設置して触媒層から出た反応生成ガスをこの一酸化炭素変成器に通流して一酸化炭素量を燃料電池が許容する量まで低減している。

しかしながら、触媒層からでる反応生成ガスをそのまま一酸化炭素変成器に送るのは後段の一酸化炭素変成器の負荷が大きくなるので、この負荷を軽減するため、反応管内部で触媒層から出る反応生成ガスの一酸化炭素変成を行なわせることを検討した。

本発明の目的は、二重管構造の反応管にて水蒸気改質されて触媒層から出る反応生成ガス中の一酸化炭素量を低減し、後段の一酸化炭素変成器の負荷を低減することのできる燃料改質装置を提供

るものとする。

(作用)

改質原料ガスを水蒸気改質する際用いられる改質触媒からなる触媒充填部に入る改質原料ガスと触媒充填部から出る反応ガスとが、仕切円筒を介して内側、外側環状空間の上半部で熱交換する内側環状空間の上半部に一酸化炭素を生成する変成触媒を充填することにより、触媒充填部で吸熱反応して触媒充填部から出た反応生成ガスは触媒充填部に入る低温の改質原料ガスと熱交換しながら一酸化炭素変成触媒の下に発熱反応により一酸化炭素が生成されるので、後段に配される一酸化炭素変成器の負荷が軽減される。

(実施例)

以下図面に基づいて本発明の実施例について説明する。第 1 図は本発明の実施例による燃料改質装置の断面図である。なお、第 1 図において第 2 図の従来例と同一部品には同じ符号を付し、その説明を省略する。図において、燃料改質装置 30 は第 2 図に示す吸熱反応装置 1 と殆ど同じ構造

であるが、異なるのは内側環状空間9の上半部に粒状の一酸化炭素変成触媒25を充填したことである。なお、外側環状空間8の上半分に伝熱粒子22を充填しているが、これ以外に仕切円筒5にフィンをつけるなどの伝熱促進手段を採用してもよい。

このような構成により内触媒層11から出る水蒸気改質された高温の反応生成ガスは仕切円筒5を介して伝熱粒子22と伝熱粒子の役目もする変成触媒25とにより伝熱が促進されて外触媒層

10に入る低温の改質原料ガスにその持っている熱を与えることにより温度が低下し、一方改質原料ガスの温度を上昇させる。そして反応生成ガスは変成触媒25の作用の下にその含んでいる一酸化炭素と水蒸気から発熱反応により水素と炭酸ガスとを生成して一酸化炭素濃度を低減する。この場合、例えば温度750℃、圧力1.5kg/cmG、水蒸気炭素比3.25で反応して水蒸気改質されたガスは13%の一酸化炭素を含んでいるが、この改質ガスの温度が熱交換により350℃まで下げられ平衡

濃度に達したならば変成触媒25の作用の下に一酸化炭素濃度は1.5%程度まで低下する。

(発明の効果)

以上の説明で明らかなように二重管構造の内部を仕切円筒により仕切られた外側と内側の環状空間の下半分に改質触媒を充填してなる触媒層を有する反応管の内側の環状空間の上半部に一酸化炭素変成触媒を充填することにより、触媒層から出る一酸化炭素を含む改質されたガスは触媒層に入る改質原料ガスと熱交換してその温度は下げられるとともに一酸化炭素変成触媒により一酸化炭素変成が行なわれて一酸化炭素濃度が低減され、後段に設けられる一酸化炭素変成器の負荷が低減し、これに伴ってその容量を小さくしたり、あるいはその寿命を長くしたりするという効果がある。また、燃料電池の許容する一酸化炭素濃度以下になれば、一酸化炭素変成器を不要にすることもできる。

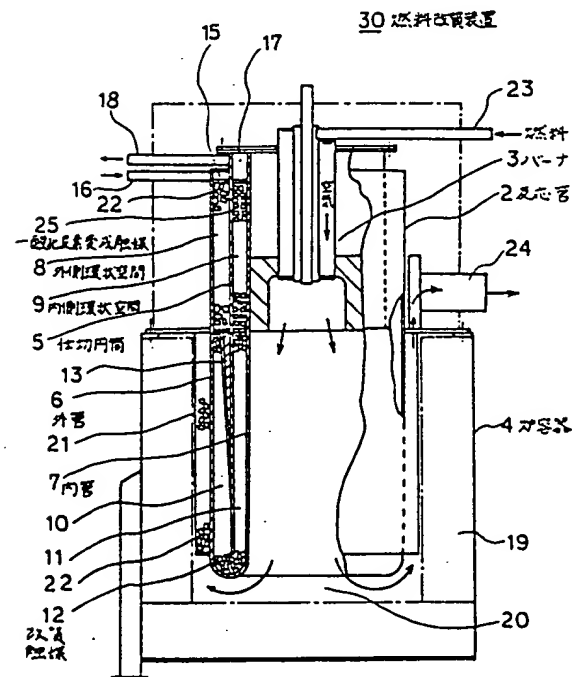
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例による燃料改質装置の

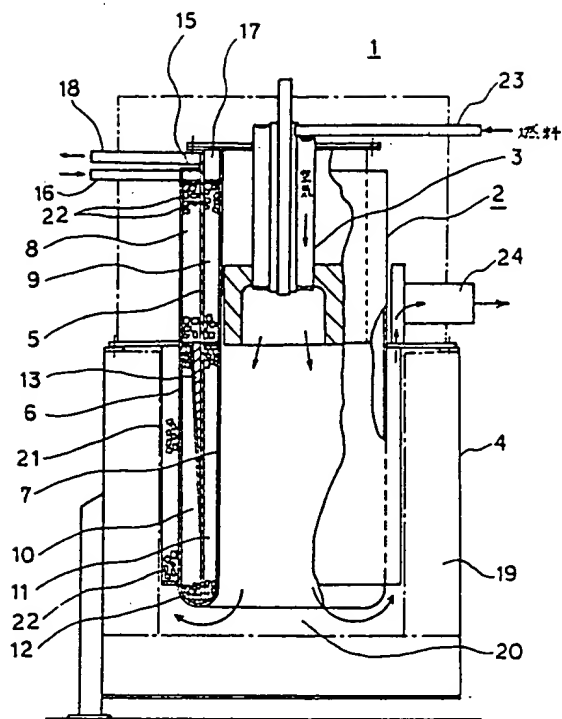
断面図、第2図は従来の燃料改質装置に用いられる吸熱反応装置の断面図である。

2…反応管、3…バーナ、4…炉容器、5…仕切円筒、6…外管、7…内管、8…外側環状空間、9…内側環状空間、12…吸熱反応触媒、22…伝熱粒子、25…一酸化炭素変成触媒、30…燃料改質装置。

代理人弁理士 山口 巖



第1図



第2図

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**